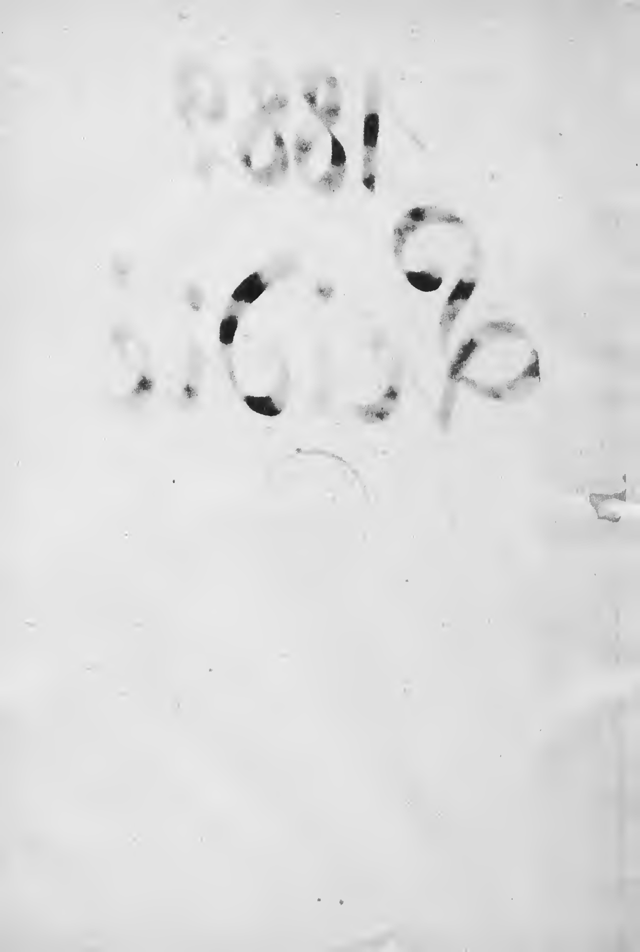
Monsieur le Professeur Bouchardat

1882

Leidié





ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

RECHERCHES MATHÉMATIQUES ET EXPÉRIMENTALES SUR LES

COURBES DE SOLUBILITÉ

DES

DIFFÉRENTES VARIÉTÉS D'ACIDE TARTRIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Pour obtenir le titre de Pharmacien de 1re classe.

Le 25 *Juillet* 1882,

PAR ÉMILE LEIDIÉ,

Pharmacien en chef de l'hôpital Necker,

Ancien interne et lauréat des hôpitaux de Paris,

Préparateur et lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

Numeri regunt mundum.

(PYTHAG.)



Président : M. JUNGFLEISCH, professeur.

Juges { MM. BOURGOIN, professeur.
CHASTAING, agrégé.

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTE DE MEDECINE

A. DAVY, SUCCESSEUR.

29-31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 29-31.

1882

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

MM. CHATIN, Directeur.

ADMINISTRATEURS.

MM. CHATIN, Directeur.
MILNE-EDWARDS, Professeur.
PLANCHON, Professeur.

PROFESSEURS.

MM. CHATIN................	Botaniqne.
A. MILNE-EDWARDS....	Zoologie.
PLANCHON..............	Histoire naturelle des médicaments.
BOUIS.................	Toxicologie.
BAUDRIMONT...........	Pharmacie chimique.
RICHE.................	Chimie inorganique.
LE ROUX..............	Physique.
JUNGFLEISCH...........	Chimie organique.
BOURGOIN.............	Pharmacie galénique.
MARCHAND............	Cryptogamie.
BOUCHARDAT..........	Hydrologie et Minéralogie.

COURS COMPLÉMENTAIRE.

M. PRUNIER, Chimie analytique.

PROFESSEUR HONORAIRE: M. BERTHELOT.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. J. CHATIN.
BEAUREGARD.
CHASTAING.

MM. PRUNIER.
QUESNEVILLE.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MON ONCLE

A MES AMIS

A M. CHATIN

Membre de l'Institut,
Directeur de l'Ecole supérieure de Pharmacie.

A M. BOURGOIN

Membre de l'Académie de médecine,
Professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie,
Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades.

A M. JUNGFLEISCH

Membre de l'Académie de médecine,
Professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie.

RECHERCHES
MATHÉMATIQUES ET EXPÉRIMENTALES
SUR LES
COURBES DE SOLUBILITÉ
DES
DIFFÉRENTES VARIÉTÉS D'ACIDE TARTRIQUE

INTRODUCTION.

HISTORIQUE. — BUT DE CE TRAVAIL. — MÉTHODES.

Représenter les variations d'un phénomène : soit par une loi simple; soit par une formule analytique dont la discussion puisse en reproduire toutes les phases ; soit, lorsque le calcul ne peut se plier aux résultats de l'expérience par une courbe qui permette d'embrasser d'un coup d'œil le sens, les lois, ou les anomalies de ces phénomènes, tel est le but que poursuivent toujours les physiciens, pour faciliter l'étude de leur science et en graver facilement les lois dans la mémoire. Aujourd'hui que les progrès de la science tendent à faire de la physique et de la chimie « deux chapitres de la mécanique générale », les mathématiques

s'introduisent chaque jour davantage dans le domaine de la chimie ; les courbes surtout y sont d'un fréquent usage, car les phénomènes chimiques dépendent souvent de plusieurs variables, ils suivent des lois plus compliquées que les phénomènes physiques, et, lorsqu'ils peuvent être exprimés par des équations, il entre toujours dans celles-ci des coefficients multiples et compliqués.

La solubilité est un phénomène qui confine aux deux sciences ; aussi est-ce un des premiers phénomènes chimiques que l'on ait cherché à mettre en équation. Mais si l'on excepte les courbes de solubilité représentées par des lignes droites, on ne trouve qu'un petit nombre de courbes proprement dites que leurs auteurs aient exprimées au moyen du calcul.

Vouloir exposer tout ce qui a été fait dans ce but, serait vouloir passer en revue tous les corps de la chimie, car le pouvoir dissolvant des différents véhicules est une des premières propriétés que l'on étudie dans un corps. Aussi n'exposerai-je dans ce court historique que les travaux d'ensemble, et parmi eux, que ceux qui ont été conduits dans le but d'obtenir la solution mathématique du problème.

C'est à Gay-Lussac que revient l'honneur d'avoir ouvert la voie dans cet ordre de recherches. En 1819, dans un mémoire (1) resté célèbre, il donna des méthodes devenues classiques, prouva, contrairement à certains travaux de Beudant (2), la permanence de la saturation d'une solution

(1) Voyez Index bibliographique I.
(2) Beudant, Ann. de physique et de chimie, VIII, 15.

à la température pour laquelle elle a été saturée, et donna l'explication des anomalies observées par ce savant. Il détermina dans ce travail la solubilité d'un très grand nombre de sels à différentes températures, et en traça les courbes en prenant les températures pour abcisses et les poids pour ordonnées : pour un grand nombre d'entre eux la courbe était une ligne droite, et il mit l'équation de ces lignes sous la forme analytique de la ligne droite $y = a + bx$; les paramètres a et b étaient déterminés en prenant x et y, données par l'expérience pour termes connus, a et b au contraire comme les inconnues du problème : plusieurs autres sels lui présentèrent soit des anomalies, soit des courbes, ou régulières ou formées de plusieurs portions de courbes avec des points conséquents (le sulfate de soude en est un exemple resté classique), ou des orientations différentes de leur concavité ou de leur convexité, par rapport à l'axe des températures ; mais il n'appliqua le calcul qu'aux sels dont les solubilités étaient représentées par des droites.

Après Gay-Lussac, un grand nombre d'expérimentateurs ont suivi la voie qu'il avait tracée et la plupart, comme lui, se sont contentés, pour résumer leurs travaux, des représentations graphiques.

Persoz en 1836 (1), à la suite de déterminations effectuées sur un très grand nombre de sels, édifia une théorie de la dissolution basée sur le rôle que joue l'eau comme oxyde indifférent.

(1) Voyez Index bibl., II.

Poggiale, en 1843 (1), détermina les courbes de solubilité de plusieurs classes de sels ; les aluns et les corps très solubles lui offrirent des courbes à convexité tournées vers l'axe des températures, les sels peu solubles des lignes droites. Il signala pour le sulfate de chaux à 35°, la même anomalie que pour le sulfate de soude à 33°. Il ne mit aucune de ces courbes en équation.

Michel et Krafft, en 1854 (2), prirent le problème inverse de savoir, étant donnée la densité d'une solution, la quantité de sel qu'elle contient. Pour cela ils portèrent en abcisses les densités des solutions à 15°, en ordonnées les quantités de sels qu'elles renfermaient p. 1000, et l'expression $\frac{y}{x}$ représente la tangente de l'angle de solubilité à 15° pour le sel considéré : il suffit donc, l'angle de solubilité α pour un sel donné et pour une température donnée étant connu, pour avoir la solubilité correspondante dans 1000 gr. d'eau de calculer $y = tg\,\alpha$.

M. Payen, en 1855 (3), M. Lœvel (4), dans la même année tracèrent la courbe du carbonate de soude cristallisé, sans en établir l'équation. M. Lœvel, par les maxima de solubilité trouvés à différentes températures, en a tiré des conclusions sur la formule des hydrates qui existent à cette température.

M. Gérardin, en 1865 (5), opéra sur un très grand nom-

(1) V. Index bibl., III.
(2) V. Index bibl., IV.
(3) V. Index bibl., V.
(4) V. Index bibl., VI.
(5) V. Index bibl., VII.

bre de sels ; il compara pour chacun d'eux la relation qui existe entre la solubilité dans l'eau et la solubilité dans des mélanges d'eau et d'alcool en proportion de plus en plus considérable jusqu'à l'alcool absolu.

Il reconnut que, pour les sels solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool, si le tracé graphique est une ligne droite pour l'eau, c'est encore une ligne droite pour les mélanges d'alcool et d'eau en proportions quelconques ; le coefficient angulaire de la droite diminue quand la proportion d'alcool augmente, la solubilité n'est pas proportionnelle à la quantité d'eau que le mélange renferme ; si le tracé graphique est une courbe pour l'eau, c'en est encore une pour les mélanges d'alcool et d'eau, mais elles sont sans relations simples entre elles. Il reconnut de plus, qu'à température constante, les sels solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool ont dans un mélange de ces deux corps une solubilité d'autant moindre que la quantité d'eau diminue, mais sans qu'il y ait proportionnalité ; elle est même toujours plus petite que celle qui conviendrait à la quantité d'eau se trouvant dans le mélange. Quant aux sels réputés solubles dans l'alcool, ils ne le sont pas dans l'alcool anhydre et le sont dans l'alcool hydraté proportionnellement à la quantité d'eau qu'il renferme ; l'auteur n'a appliqué le calcul à aucune de ces droites.

M. Alluard, dans la même année (1), traça graphiquement les courbes de solubilité d'un certain nombre de sels et reconnut que pour les corps isomorphes, ceux du moins sur lesquels il a opéré, les courbes de solubilité étaient parallèles.

(1) V. Index bibl., VIII.

M. Nordenskjold, en 1869 (1), partant de données théoriques, a essayé, pour certains sels solubles dans l'eau proportionnellement à la température, si la fonction $\frac{ds}{s} = f(t)\, dt$ était constante ; dans ce cas on devrait avoir : Log. nep. $S = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 + \ldots$. L'auteur a essayé cette formule sur dix sels et a trouvé un accord parfait entre ses expériences et le calcul, en ne gardant de ce développement que les trois premiers termes, Log. nép. $S = a + bt + ct^2$.

M. A. Lamy, en 1878 (2), détermina la courbe de solubilité de la chaux : cette courbe paraît une ligne droite quand on prend pour ordonnées 10 fois la quantité de chaux dissoute, mais quand on prend 1,000 fois cette quantité, elle apparaît comme formée de deux portions de courbes, très voisines d'une ligne droite, l'une de 0° à 30°, concave vers l'axe des X, l'autre de 35° à 100° convexe au contraire ; en prenant trois échantillons de chaux obtenus par trois procédés différents, il obtint trois courbes identiques, mais ne les calcula point.

M. Bourgoin, en 1874 (3), traça la courbe de solubilité dans l'eau de l'acide succinique ; il reconnut qu'elle se confondait sensiblement avec celle de l'alun potassique. En 1878 (4), il traça celles de l'acide salicylique et celle de l'acide benzoïque et obtint un résultat très important. Il fit entre 0° et 75° un très grand nombre de déterminations et

(1) V. Index bibl., IX.
(2) V. Index bibl., X.
(3) V. Index bibl., XI.
(4) V. Index bibl., XII.

non seulement traça graphiquement ces courbes, mais encore les soumit au calcul. Il reconnut que : de 0° à 35°, la courbe de solubilité de l'acide salicylique pouvait s'exprimer par une parabole du deuxième degré $x = 0,002\ (y^2 + 10\ y + 750)$, dans laquelle x représente la quantité dissoute par 100 gr. d'eau et y la température ; qu'à partir de 35°, son coefficient de solubilité augmentait dans une plus forte proportion que ne l'indiquait la formule précédente, qu'il fallait introduire dans la formule un terme du troisième degré, et que la deuxième portion de la courbe était une parabole dont l'équation pouvait s'écrire $6\ x = 4\ y^3 + 15\ y^2 + 143\ y + 798$, et où $x = 20\ p$ (1) et $y = \frac{t - 45}{5}$. De même, pour l'acide benzoïque, jusque vers 35° la première portion de la courbe est aussi une parabole du deuxième degré ayant pour expression : $x = 0,002\ (y^2 + 10\ y + 850)$; au delà, il faut aussi introduire un terme du troisième degré et l'équation devient : $7,500\ x = t^3 + 90\ t^2 + 3650\ t - 24,375\ (t = y)$. C'est à l'aide de ces formules que M. Bourgoin a calculé les solubilités de ces acides aux températures intermédiaires, et il a découvert ce résultat important que, au-delà de 35°, le coefficient de ces acides s'accroît proportionnellement plus que de 0° à 35°, et que l'acide benzoïque, d'abord un peu plus soluble que l'acide salicylique, devient à son tour moins soluble, de telle sorte que les courbes s'entre-croisent à 40° ; il attribue ces anomalies à un changement survenu dans la molécule de ces acides sous l'influence du calorique et de l'eau. On verra dans notre travail que nous sommes arrivé pour les acides tartriques et l'acide racémique à des conclusions analogues.

(1) x est le poids dissous multiplié par 20 ; y la température diminuée de 45° et divisée par 5.

M. Chastaing en 1881 (1) détermina la solubilité de la morphine dans l'eau et la trouva remplie d'anomalies; elle se compose d'après lui de 0° à 40° d'une ligne droite, de 40° à 45° d'une courbe très fortement concave, et de 60° à 100° d'une courbe moins concave que la précédente qu'on pourrait considérer comme une parabole, car le chiffre qu'il a trouvé expérimentalement entre 60° et 80° se rapproche beaucoup de celui qu'on aurait trouvé en calculant la courbe au moyen de la formule $y^2 = 2px$ où $2p = 47$; M. Chastaing a d'ailleurs observé la formation d'un produit d'altération qui recouvre quelquefois les cristaux, empêche l'action ultérieure de l'eau et apporte dans les résultats des perturbations étrangères à la solubilité.

Tels sont les principaux travaux accomplis sur les courbes de solubilité des corps. L'idée qui a guidé les auteurs de la plupart d'entre eux a été une idée de généralisation: les uns ont cherché une relation entre la température et les variations régulières ou irrégulières du coefficient de solubilité; les autres ont cherché si, pour certains corps présentant un ensemble de propriétés physiques analogues, l'analogie se poursuivait jusque dans la solubilité. Telles sont aussi les deux idées qui ont guidé mes recherches. On sait qu'il existe plusieurs variétés d'acide tartrique identiques au point de vue chimique, et qui ne diffèrent que par la proportion d'eau de cristallisation et certains caractères physiques tels que: la forme cristalline, l'hémiédrie de la facette b^1, le pouvoir rotatoire en rapport avec cette hémiédrie, la pyroélectricité et la solubilité dans l'eau; j'ai cherché à établir la relation qui existe entre la solubilité

(1) V. Index bibl., XIII.

de ces différentes variétés, et les lois que suivent les coefficients de chacune d'elles aux différentes températures.

Les méthodes à suivre dans cet ordre de recherches s'imposaient d'elles-mêmes. D'abord pour obtenir une solution saturée il n'y a que deux moyens : 1° mettre le corps en présence de l'eau à froid et élever progressivement la température jusqu'au point voulu ; 2° faire une solution saturée à une température supérieure à celle qu'on veut observer et laisser refroidir en agitant au contact d'un excès du corps jusqu'à ce qu'on ait atteint la température de l'expérience; dans l'un et l'autre cas on doit maintenir la température finale constante jusqu'à ce que la composition de la liqueur ne varie plus.

Gay-Lussac, Michel et Krafft, M. Gérardin, ont adopté indifféremment l'une et l'autre méthode et se contentaient de deux ou trois heures pour la température finale : il faut remarquer qu'ils ont opéré sur des sels peu solubles. Poggiale préférait la deuxième, prétendant que la première donnait des saturations incomplètes. Mais Payen, M. Pfaff M. Lamy, M Bourgoin, M. Chastaing, ont donné la préférence à la première; c'est aussi celle que j'ai choisie, mais en la maintenant constante suffisamment longtemps, car la deuxième donne des solutions qui se désursaturent très difficilement, et de la composition desquelles on n'est jamais certain. Quant au mode de dosage du corps dissous j'ai employé le dosage direct de l'acide au sein de la solution, par une méthode volumétrique : évaporer à 100° et peser le résidu ne peut s'appliquer qu'aux corps minéraux, car la température de 100° commence à modifier l'acide tartrique; mettre en présence de l'eau un excès du corps et peser ce qui ne s'est pas dissous est aussi une méthode qu'on ne doit employer que lorsqu'on ne peut faire autrement; la méthode

de M. Courtonne qui consiste à faire des solutions à différents titres (1), à amorcer la cristallisation par un poids pesé de poudre du corps, et à regarder comme saturées celle qui ne précipite plus par l'amorce et celle qui ne la dissout plus, en prenant pour solubilité à la température donnée, la moyenne des titres des deux solutions, est aussi une méthode applicable seulement à des cas tout particuliers.

Enfin, non content de représenter mes résultats par des courbes, je les ai mis en équation; ces courbes, comme je l'ai dit au commencement, sont fonctions de plusieurs variables, et ne peuvent avoir que des coefficients compliqués; on ne pourra donc jamais avoir la solution analytique d'un pareil problème si on ne fait pas un très grand nombre de déterminations : c'est peut-être ce qui fait que beaucoup d'expérimentateurs n'ont pu arriver au même résultat. Enfin, j'ajouterai que j'ai pris pour ordonnées, suivant la méthode de M. Regnault, tant pour construire mes courbes que pour les calculer, des nombres qui sont les moyennes de trois et quelquefois quatre séries d'expériences.

M. Regnault s'exprime ainsi sur la légitimité de cette méthode : « Pour grouper des résultats et chercher la loi de progression continue que suit un phénomène, on les figure par les ordonnées d'une courbe en prenant pour abcisses les températures correspondantes...... En examinant ensuite la série des points ainsi déterminés on reconnaît, comme on devait s'y attendre, qu'ils ne forment pas une ligne absolument continue. Ils sont disposés en une espèce de constellation dessinant la forme générale d'une ligne dont ils s'écartent très peu et dont on peut dessiner la trace

(1) V. Index bibl., XIV.

moyenne en se laissant guider par le sentiment de la continuité..... On peut ensuite remarquer que les points construits graphiquemeni d'après les données de l'expérience sont toujours peu éloignés du trait définitif, qu'ils sont placés les uns au-dessus, les autres au-dessous, et qu'en donnant à la ligne une position moyenne et une courbure parfaitement régulière on a dû corriger en partie les erreurs individuelles des observations..... Une telle courbe ainsi construite remplace les expériences et résume les observations; bien plus, les expériences avaient été faites à des températures discontinues, et le tracé graphique en les liant l'une à l'autre représente la loi de leur continuité. Il suffit donc de mesurer une ordonnée quelconque pour avoir la valeur que l'on cherche à la température correspondante..... ».

On verra dans la suite combien les courbes que j'ai tracées et calculées par cette méthode s'écartent peu de celles qu'on aurait tracées au moyen des équations empiriques que j'ai trouvées pour en exprimer les valeurs.

J'ai opéré sur l'acide tartrique droit purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau; sur l'acide tartrique gauche préparé par dédoublement du racémate de soude et d'ammoniaque suivant le nouveau procédé de M. Jungfleisch (1); et sur de l'acide racémique provenant de la collection de la Pharmacie Centrale de France, que le Directeur M. Em. Génevoix a mis gracieusement à ma disposition; cet acide avait été fabriqué en autoclave par le procédé de M. Jungfleisch en même temps que celui dont il s'est servi pour ses travaux sur cet acide.

Il reste bien une quatrième variété d'acide tartrique,

(1) V. Index bibl., XV.

l'acide inactif; mais j'ai dû par suite d'impossibilités matérielles renoncer à l'étude de ce corps. En effet, il est presque aussi soluble que l'acide tartrique, il eût fallu en sacrifier 400 à 500 grammes; or il n'existe qu'à l'état d'échantillons dans les collections, et pour le fabriquer en aussi grande quantité il faut opérer sur plusieurs centaines de kilos d'acide tartrique.

J'ai exposé dans la suite, avec plus de détails, à propos de chacune de ces variétés, les méthodes qui sont applicables à chacune d'elles en vertu de leurs propriétés particulières.

Je crois avoir trouvé une analogie de plus entre les deux acides tartriques droit et gauche, et démontré, d'une façon détournée, la transformation réciproque des différentes variétés sous l'influence du calorique et de l'eau, transformation qui n'avait été constatée directement qu'à des températures élevées; on voit qu'il n'est pas de propriété des corps, si modeste qu'elle paraisse, d'où l'on ne puisse tirer quelqu'enseignement.

Plusieurs personnes nous ont facilité ce travail en nous guidant de leurs conseils : M. Bourgoin, qui nous en a inspiré l'idée, et qui nous a fait profiter de son expérience dans cet ordre de recherches; M. Jungfleisch, qui a bien voulu nous enseigner, avant qu'il ne l'ait publié, son procédé pour préparer l'acide gauche et nous guider dans cette préparation : sans lui, nous n'aurions pu mener à bonne fin un travail qui a nécessité plus de 600 grammes de produit, quantité qu'aucun des autres procédés connus n'aurait pu nous donner. Que ces deux savants maîtres veuillent bien recevoir ici l'expression sincère de nos remerciements.

Acide tartrique droit.

De tous les acides organiques cristallisables, l'acide tartrique droit est un de ceux dont la solubilité dans l'eau est le plus considérable. Les nombres donnés par les auteurs qui l'ont déterminée varient dans des limites très étendues; ainsi, ils sont compris pour 15° entre 78, 138, 150 p. 100, et pour 100° entre 100 et 200 p. 100 (1). Des écarts aussi considérables ne peuvent s'expliquer que par l'emploi de méthodes défectueuses. En effet, les procédés classiques employés pour obtenir une solution saturée, lesquels consistent à mettre un grand excès du corps en contact avec l'eau, soit à froid en élevant la température jusqu'au point voulu; soit à une température supérieure à celle qu'on veut observer, en la laissant baisser ensuite jusqu'au degré voulu et en la maintenant constante pendant deux heures environ, ces procédés, dis-je, offrent deux écueils à éviter.

Le premier est l'insuffisance de la durée du contact; car les solutions d'acide tartrique dans l'eau n'atteignent leur point de saturation qu'en présence d'un très grand excès d'acide et au bout d'un temps très long, d'autant plus long que la température est plus basse; c'est ainsi qu'il nous a fallu maintenir nos solutions pour 0° pendant dix jours dans la glace fondante, et pour 75° dans l'eau à cette température pendant deux jours, comme s'il se produisait des hydrates dont la formation serait accélérée par l'éléva-

(1) Maisch, 136 0/0 à 22°. — Gerlasch, 138 0/0 à 15°. — Soubeiran, 78 0/0 à froid.

tion de température. Le deuxième écueil est la sursaturation; aussi la température doit-elle être maintenue constante, non point seulement pendant deux heures, mais pendant toute la durée des expériences; nous nous sommes assurés par des analyses de solutions sursaturées, qu'elles restaient dans cet état pendant plusieurs jours, même en contact avec un grand excès d'acide, et malgré un abaissement de température de 10° et quelquefois plus, et des agitations fréquentes.

Le contact doit donc être plus prolongé et la température maintenue rigoureusement constante pendant plus longtemps qu'on ne le fait pour les corps moins solubles; et, si on examine les nombres donnés par les traités, on voit, à l'appui de ce que nous avançons, que ceux qui concordent le plus sont ceux situés au voisinage de 15°, températures qui, sous nos climats, se maintiennent normalement pendant longtemps.

C'est en observant minutieusement toutes ces précautions que nous avons conduit notre travail. Nous avons profité jusqu'à 31° des températures naturelles de caves et d'appartements; au delà de 31°, nous les avons obtenues artifiellement, et les avons maintenues constantes en employant des régulateurs de température, et en nous astreignant pendant plusieurs heures, avant les prises d'essai, à observer constamment un thermomètre plongé dans la solution. Les solutions une fois saturées, étaient filtrées sur du papier dit rapide, dans des entonnoirs de verre chauffés qui étaient rodés sur leurs bords et recouverts d'un verre également rodé, afin d'éviter le refroidissement et l'évaporation; l'évaporation surtout, car la sursaturation devenait ici une propriété précieuse pour nous mettre à l'abri d'un refroidissement de quelques degrés; ces solu-

tions étaient reçues dans des flacons tarés (1) bouchés à l'émeri pour éviter l'évaporation, et pesées à 1/2 milligramme par la méthode des doubles pesées. Le poids de l'acide était déterminé volumétriquement par une liqueur alcaline dont $I^{cc} = 0$ gr. 06283 de $C^8H^6O^{12}$, et le poids de l'eau l'était par différence. Pour les températures élevées, quand les poids de l'acide étaient trop considérables, nous étendions la solution à un volume déterminé dont nous prélevions des fractions ; toutefois, pour conserver au tableau son uniformité, nous avons écrit le nombre de cc. que nous aurions employés en opérant d'un coup sur la solution tout entière ; c'est ce qui explique en quelques endroits le volume considérable de liqueur employé.

Les trois séries d'expériences consignées dans le tableau suivant ont été faites, la liqueur une fois saturée, à un jour d'intervalle pour les températures naturelles, à quatre heures ou deux heures d'intervalle pour les températures élevées. Je n'ai pas poussé mes déterminations au delà de 75° par suite de difficultés pratiques insurmontables.

Voici les résultats de mes expériences et leurs moyennes :

(1) Pour opérer exactement, il est bon de vérifier les tares après chaque expérience. En effet, les solutions d'acide tartrique attaquent le verre, celles d'acide racémique également mais à un moindre degré, car elles sont bien moins concentrées. Voici les poids successifs des flacons qui m'ont servis, on voit que l'un d'entre eux notamment a perdu $\frac{1}{200}$ de son poids $\left(\frac{1}{2}\ 0/0\right)$

	Au commencement.	A la fin des expériences.
Flacon n° 1.	16 gr. 0805	16 gr. 0470
— n° 2.	20 825	20 7125
— n° 3.	21 553	21 545
— n° 4.	20 937	20 913
— n° 5.	16 1015	16 0175
— n° 6.	16 1855	16 103

ACIDE TARTRIQUE DROIT

Résultats fournis par l'Expérience.

	Températures.	Séries d'expériences.	POIDS de la solution saturée.	Volume de la L. alcaline N.	POIDS de l'acide dissous.	POIDS de l'eau.	100 parties d'eau dissolvent.	MOYENNES.
			gr.	c.c.	gr.	gr.	gr.	
I.	0	I	8.95	76.2	4.787	4.171	114.75	115.12
		II	14.31	122.2	7.677	6.640	115.60	
		III	9.27	78.9	4.958	4.312	115	
II.	5	I	11.8060	102.6	6.4463	5.3597	120.27	120.56
		II	5.4930	47.8	3.0032	2.4898	120.62	
		III	13.6085	118.5	7.4453	6.1632	120.80	
III.	8	I	9.9855	87.7	5.5102	4.4753	123.12	123.33
		II	11.0725	97.5	6.1259	4.9466	123.84	
		III	9.711	85.3	5.3590	4.3520	123.14	
IV.	11	I	8.310	74	4.6490	3.6610	127	126.77
		II	7.516	67	4.2096	3.3064	127.31	
		III	6.5135	57.8	3.6315	2.8820	126	
V.	14	I	10.0700	90.8	5.7050	4.3650	130.70	130.50
		II	9.2360	83.2	5.2270	4.0090	130.38	
		III	9.4360	85	5.3405	4.0955	130.40	
VI.	17	I	8.3170	76.1	4.7814	3.5336	135.31	135.12
		II	8.0580	73.7	4.6305	3.4275	135.10	
		III	8.9695	82	5.1520	3.8175	131.96	
VII.	20	I	8.6890	80.6	5.0640	3.6250	139.60	139.43
		II	12.0350	111.7	7.0180	5.0170	139.88	
		III	13.0730	121.1	7.6020	5.4710	138.95	
VIII.	25	I	9.5590	90.7	5.6980	3.8600	147.61	147.34
		II	8.2550	78.2	4.9130	3.3420	147	
		III	7.3060	69.3	4.3541	2.9519	147.50	
IX.	31	I	6.3570	62.1	3.9010	2.4560	158	158.06
		II	7.3985	72.1	4.5305	2.8680	157.97	
		III	11.3200	110.4	6.9360	4.3840	158.20	
X.	35	I	12.0680	119.6	7.5140	4.5540	165.51	165.50
		II	10.4230	103.3	6.4900	3.9330	165	
		III	12.0805	120	7.5389	4.5416	166	
XI.	40	I	9.6275	97.6	6.1322	3.4953	175.50	175.92
		II	14.8990	151.3	9.5060	5.3930	176.26	
		III	10.0005	101.5	6.3772	3.6233	176.01	
XII.	46	I	12.3090	127.7	8.0234	4.2856	187.22	187.00
		II	9.9805	103.5	6.5030	3.4775	187	
		III	12.6850	131.5	8.2621	4.4229	186.80	
XIII.	50	I	7.3725	77.5	4.8693	2.5032	195.70	195.50
		II	7.8210	82.3	5.1700	2.6510	195	
		III	9.9285	104.6	6.5720	3.3565	195.82	
XIV.	61	I	15.8545	174.5	10.9638	4.8907	220.35	221.00
		II	13.2175	145.0	9.1104	4.1071	221.82	
		III	12.5020	137.0	8.6080	3.8940	221	
XV.	67	I	8.9310	99.6	6.2640	2.6670	235.50	235.25
		II	10.6780	119.3	7.4956	3.1824	235.50	
		III	8.5200	95.1	5.9800	2.5400	235	
XVI.	75	I	14.8680	170.5	10.7125	4.1555	257.80	258.27
		II	13.4220	154.0	9.6750	3.7470	258.22	
		III	14.2680	163.8	10.2915	3.9765	258.80	

Pour établir une courbe qui lie les températures aux quantités dissoutes en montrant d'une manière frappante le sens et les lois du phénomène et qui permette de calculer les solubilités aux températures intermédiaires, on a recours à des procédés graphiques ou au calcul.

Graphiquement, on prend deux axes de coordonnées rectangulaires ; sur l'axe des X on prend pour abscisses des longueurs proportionnelles aux températures ; sur l'axe des Y pour ordonnées des longueurs proportionnelles aux moyennes des quantités dissoutes ; et les intersections des perpendiculaires abaissées des points qui se correspondent sur l'axe des X et sur celui des Y, donnent une série de points qui, joints entre eux, forment une courbe régulière, sans points conséquents, à convexité tournée vers l'axe des températures. Cette courbe construite, il est évident qu'il suffit de mesurer une ordonnée quelconque pour avoir la valeur de la solubilité à la température correspondante. Mais le calcul permet de trouver plus exactement encore les solubilités intermédiaires.

En effet, si on essaie de mettre la courbe en équation, on voit qu'elle se compose de deux parties répondant toutes deux à une forme de fonction parabolique : $y = a + b\,x + cx^2$; c'est-à-dire que ce sont deux paraboles, mais dans lesquelles les paramètres a, b, c ont des valeurs différentes. De 0° à 40° inclus, les résultats expérimentaux sont compris dans la formule :

$$\left.\begin{array}{l} y = 115.04 + 0.9176\,x + 0.01511\,x^2 \\ y = 0.01511\,(x^2 + 60.728\,x + 7613.5) \end{array}\right\} [1]$$

dans laquelle y représente la quantité dissoute et x la température.

A partir de 45°, la solubilité de l'acide tartrique droit croît moins vite que ne l'indique cette formule; la courbe s'abaisse et est représentée par la formule :

$$\left.\begin{array}{l} y = 135.5 + 0.30259\,x + 0.017749\,x^2 \\ y = 0.017749\,(x^2 + 17.05\,x + 7634.2) \end{array}\right\} [2]$$

Cette dernière forme évite les multiplications par des carrés élevés.

Ainsi, à 14° la formule n° [1] donne :

$$y = 115.04 + 0.9176 \times 14 + 0.01511 \times 196 = 130.84$$
$$y = 0.01511\,(196 + 60.728 \times 14 + 7613.5) = 130.84$$

L'expérience donne : 130,70; 130,38; 130,40 dont la moyenne = 130,50.

Si, à l'aide de ces formules, on calcule ainsi les résultats théoriques pour les températures auxquelles nous avons opéré, on voit qu'ils représentent, aux décimales près, les moyennes de nos expériences, ce qui, pour une solubilité aussi considérable, ne représente qu'une erreur moyenne de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{200}$ environ ; le tableau suivant fait ressortir cette concordance.

Tableau comparatif des quantités obtenues par le calcul et de celles qui sont les moyennes des expériences.

Tempé-rature.	Quantités obtenues par		Tempé-rature.	Quantités obtenues par	
	L'expérience.	Le calcul.		L'expérience.	Le calcul.
—	—	—	—	—	—
0	115.12	115.04	31	158.06	158.00
5	120.56	120.00	35	165.50	165.66
8	123.33	123.35	40	175.92	176.00
11	126.77	126.96	46	187.00	186.98
14	130.50	130.84	50	195.50	195.00
17	135.12	135.00	61	221.00	220.00
20	139.43	139.44	67	235.25	235.46
25	147.34	147.42	75	258.27	258.05

TABLE de solubilité dans l'eau de l'Acide tartrique droit, calculée de 5° en 5° : par la formule (1) de 0° à 40° et par la formule (2) de 45° à 100°, et montrant l'égalité des différences finies du 2° ordre.

Températures	100 parties d'eau dissolvent.	Δ_1	Δ_2	Δ_3
0	115.04	»	»	»
		4.96		
5	120.00		0.76	
		5.72		0
10	125.72		0.76	
		6.48		0
15	132.20		0.76	
		7.24		0
20	139.44		0.76	
		8.00		0
25	147.44		0.76	
		8.76		0
30	156.20		0.76	
		9.52		0
35	165.72		0.76	
		10.28		»
40	176.00		»	
		»		»
45	185.06		»	
		9.94		»
50	195.00		0.89	
		10.83		0
55	205.83		0.89	
		11.72		0
60	217.55		0.89	
		12.61		0
65	230.16		0.89	
		13.50		0
70	243.66		0.89	
		14.39		0
75	258.05		0.89	
		15.28		0
80	273.33		0.89	
		16.17		0
85	289.50		0.89	
		17.06		0
90	306.56		0.89	
		17.95		0
95	324.51		0.89	
		18.84		
100	343.35			

De plus, ces formules permettent de calculer, comme nous l'avons fait dans le tableau précédent, pour la commodité des expériences, les solubilités de 5° en 5°; ce calcul permet, en outre, de démontrer que cette courbe est bien composée de portions de paraboles ; en effet, une parabole du n^{o} degré a ses différences finies du n^{e} ordre, égales entre elles, et celles du $(n+1)^{e}$ ordre nulles ; ici, elles sont du deuxième degré, leurs différences deuxièmes sont égales de 0° à 40° à 0,76 ; et de 45° à 100° à 0,89 ; les différences troisièmes sont nulles.

Nous avons essayé de vérifier si ces courbes n'éprouvaient plus de perturbations au delà de 100° ; par exemple à la température d'ébullition des solutions saturées ; mais ces températures sont trop élevées (142° à 145°), et les solubilités trop considérables (537 à 553 0/0) ; de sorte que les difficultés pratiques de ces déterminations, et les écarts des chiffres trouvés, ne donnent pas à ces résultats assez de certitude pour qu'on puisse en tirer quelques conclusions. D'ailleurs, à cette température, une action chimique commence à intervenir pour changer les conditions du phénomène, puisque l'acide métatartrique commence à se former vers 160°.

Acide tartrique gauche.

Les valeurs de la solubilité de l'acide tartrique gauche n'ont été données d'une façon précise par aucun auteur ; l'extrême rareté de ce corps rendrait impraticables des expériences qui en nécessitent l'emploi d'aussi grandes quantités ; ce travail nous en a coûté plus de 600 grammes,

et il nous a fallu, pour les obtenir, le nouveau procédé de M. Jungfleisch (1), car, pour de grandes quantités, il ne faut compter sur aucun des autres procédés.

Je n'aurais qu'à répéter, au sujet de l'acide tartrique gauche, ce que j'ai dit au sujet de l'acide tartrique droit. J'ai employé les mêmes méthodes, j'ai pris les mêmes précautions pour me mettre à l'abri des mêmes causes d'erreur, et j'ai consigné dans le tableau suivant mes résultats de 0° à 75°. (*Voir page* 26).

On voit que ces résultats concordent avec ceux qui ont été donnés par l'acide tartrique droit, ou n'en diffèrent que par des erreurs qui ne dépassent pas l'approximation admise dans les analyses : on peut donc, soit qu'on représente ces résultats par une construction graphique, soit qu'on essaie de les mettre en équation, conclure que la courbe de solubilité de l'acide tartrique gauche se confond avec celle de l'acide tartrique droit, et que, comme cette dernière, elle est représentée de 0° à 40° par la formule [1] où

$$y = 115.04 + 0.9176\,x + 0.01511\,x^2$$
$$y = 0.01511\,(x^2 + 60.728\,x + 7613.5)$$

et de 45° à 100° par la formule [2] où

$$y = 135.5 + 0.30259\,x + 0.017749\,x^2$$
$$y = 0.017749\,(x^2 + 17.05\,x + 7634.2)$$

(1) Journal de pharmacie et de chimie, 3e année, 5e série, n° 3, t. 5, mars 1882, p. 346.

ACIDE TARTRIQUE GAUCHE

Résultats fournis par l'Expérience.

	Tempéra-tures.	Séries d'expé-riences.	POIDS de la solution saturée.	Volume de la L. alcaline N.	POIDS de l'acide dissous.	POIDS de l'eau.	100 parties d'eau dissolvent.	MOYENNES.
			gr.	cc.	gr.	gr.	gr.	gr.
I.	0	I	2.7632	23.5	1.4765	1.2867	114.75	
		II	6.9615	59	3.7069	3.2541	113.93	114.35
		III	4.8990	41.6	2.6136	2.2854	114.36	
II.	5	I	3.1530	27.4	1.7215	1.4315	120.25	
		II	5.9685	51.7	3.2483	2.7202	119.32	119.81
		III	3.7590	32.6	2.0490	1.7100	119.85	
III.	8	I	4.4785	39.4	2.4755	2.0030	123.58	122.51
		II	5.7185	50.1	3.1477	2.5708	122.45	
IV.	15	I	4 5500	41.3	2 5900	1.9552	132.71	
		II	5.8080	52.7	3.3111	2.4969	132 60	
		III	6.6485	60.4	3.7949	2.8536	132.22	132.30
		IV	4.4800	40.5	2.5400	1.9400	131.96	
		V	5.9270	53.7	3.3730	2.5540	132	
V.	17	I	4.3810	40 1	2.5200	1.8610	135.46	135.73
		II	2.6210	24.1	1.5142	1.1068	136	
VI.	20	I	2.9525	27.3	1.7152	1.2373	138.62	
		II	5.3530	49.7	3.1226	2.2304	140.00	139.19
		III	2.4310	22.5	1.4136	1.0174	138.95	
VII.	31	I	4.2805	41.7	2.6200	1.6605	157.78	
		II	6.5045	63.3	3.9771	2.5274	157.37	157.92
		III	3.4625	33.8	2.1237	1.[illegible]388	158.62	
VIII.	40	I	3.8780	39.3	2.4690	1.4090	175.24	
		II	5.8390	59.1	3.7100	2 1290	174.26	174.83
		III	3.6520	37	2.3240	1.3280	175.00	
IX.	50	I	3.8685	40.7	2.5572	1.3113	195.00	
		II	4.9525	52.2	3.2797	1.6728	196.00	195.30
		III	4.3065	45.3	2.8462	1.4603	194.90	
X.	67	I	4.4655	49.8	3.1320	1.3335	235.00	
		II	5.7915	64.5	4.0525	1.7390	233.00	234.30
		III	5.3390	59.6	3.7440	1.5950	235.00	

Acide racémique.

L'acide racémique est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acide tartrique, bien qu'il ait la même composition que lui.

Valchner (1) donne pour la solubilité à 15° de l'acide hydratique 17,54 0/0; Hornemann (2) pour celle à 20° = 20,66 0/0 ; ce sont les deux seules déterminations dont j'aie trouvé la mention ; elles concordent assez bien avec nos chiffres, qui sont pour 15° = 17,07 et pour 20° = 20,60 (en acide hydraté).

J'ai indiqué, à propos des acides tartriques, les écueils à éviter dans les déterminations de solubilité relatives à des corps très solubles ; la solubilité bien moindre de l'acide racémique facilite beaucoup ce genre de recherches. Malgré cela, je me suis entouré des mêmes précautions que pour les acides tartriques, mes déterminations aux différentes températures ayant été faites simultanément. J'ai dosé l'acide en dissolution par la méthode volumétrique, mais à l'aide d'une liqueur alcaline plus faible ; c'était la liqueur qui me servait pour les acides tartriques, étendue de son volume d'eau, et dont, par conséquent, 1^{cc} = 0 gr. 031415 et $C^8 H^6 O^{12}$ (anhydre).

Voici mes dosages entre 0° et 75° avec leurs moyennes ; ils sont exprimés en acide racémique anhydre.

(*Voir page* 28).

(1) Valchner : I p. se dissout dans 5,7 p. d'eau à 15°. (Berthelot et Jungfleisch donnent le même nombre.)

(2) Hornemann: I p. se dissout dans 4,84 p. d'eau à 20°.

ACIDE RACÉMIQUE

Résultats fournis par l'Expérience.

	Températures.	Séries d'expériences.	POIDS de la solution saturée.	Volume de la L. alcaline 1/2 N.	POIDS de l'acide dissous.	POIDS de l'eau.	100 parties d'eau dissolvent.	MOYENNES.
			gr.	cc.	gr.	gr.	gr.	gr.
		I	10.1785	24.4	0.7666	9.4119	8.15	
I.	0	II	7.3260	17.6	0.5529	6.7731	8.16	8.15
		III	10.5045	25.2	0.7916	9.7129	8.15	
		I	21.6340	72.0	2.2619	22.3721	10.11	
II.	5	II	23.3090	68.4	2.1490	21.1600	10.15	10.09
		III	15.8750	46.0	1.4450	14.4300	10.01	
		I	21.9540	76 0	2.3875	19.5665	12.20	
III.	10	II	10.9780	38.8	1.2202	9.7578	12.50	12.34
		III	15.7905	52 2	1.7341	14.0564	12.33	
		I	19.2310	74.2	2.3310	16.9000	13.79	
IV.	13	II	21.3745	82.2	2.5823	18 7922	13 74	13.80
		III	16.8625	65.4	2.0550	14.8075	13.88	
		I	16.4490	73.2	2.2990	14.1500	16.25	
V.	17	II	20.3830	89.8	2.8210	17.5620	16.06	16.22
		III	25.5450	114.2	3.5876	21.9574	16.33	
		I	23.7470	115 0	3.6127	20.1343	17.94	
VI.	20	II	19.7030	96.0	3.0158	16.6872	18.07	18.01
		III	16.2000	78.8	2.4755	12.7245	18.04	
		I	13.2735	76.3	2.3980	10.8755	22.06	
VII.	26	II	13.2700	76.5	2 4032	10.8668	22.11	22.11
		III	18.4865	106.7	3.3520	15.1345	22.16	
		I	15.2245	100 2	3.1477	12.0768	26.07	
VIII.	31	II	17.3320	114 0	3 5810	13.7510	26.04	26.00
		III	12.7300	83.6	2.62 2	10 1038	25.99	
		I	8.8550	64.1	2.0137	6.8413	29.43	
IX.	35	II	13 2705	95.8	3.0096	10.2609	29 36	29.39
		III	7.1070	51.4	1.6147	5.4923	29.40	
		I	11.6335	101.0	3.1729	8.4606	37.50	
X.	40	II	20.2605	175.0	5.4976	14.7629	37.24	37.18
		III	12.7280	109.0	3.4242	9.3038	36.80	
		I	10 9765	107.3	3.3708	7.6057	44.32	
XI.	46	II	9.9550	98.2	3.0850	6.8700	44.90	44.67
		III	8.1490	82.2	2.5201	5.6289	44.77	
		I	8.5055	90 4	2.8399	5.6656	50.12	
XII.	50	II	10.4133	110.5	3.4713	6.9420	50.00	50.03
		III	8.0472	85.5	2.6860	5.3612	50.10	
		I	9.5465	117.5	3.6912	5.8553	63.05	
XIII.	59	II	8 2595	101.5	3.1886	5.0709	62 87	63.00
		III	18.6065	229.0	7.1940	11.4125	63.12	
		I	12.3580	173.2	5.5039	6.8541	80.30	
XIV.	70	II	12.9 75	183.7	5.7709	7.1466	80.75	80.50
		III	13.4850	192.1	6.0348	7.4502	81.00	
		I	12.5330	188.2	5.9123	6.6207	89.30	
XV.	75	II	13 3650	200.1	6.2861	7.0789	88.80	89.00
		III	14.0980	211.2	6.6348	7.4632	88.90	

Si, comme nous l'avons fait pour les acides tartriques, on représente graphiquement ces résultats, on voit que la courbe de solubilité de l'acide racémique est aussi une courbe ascendante, régulière, sans points conséquents, dont la convexité est tournée vers l'axe des températures. Si on la soumet au calcul, on voit qu'elle est formée, comme celle des acides tartriques, de deux portions répondant toutes deux à une équation de la forme : $y = a + bx + cx^2$; c'est-à-dire à deux éléments de parabole du deuxième degré, dans lesquels les paramètres a, b, c ont des valeurs différentes de l'un à l'autre.

De 0° à 35°, cette courbe a pour expression :

$$\left.\begin{array}{l} y = 8.1728 + 0.3391\ x + 0.007613\ x^2 \\ y = 0.007613\ (x^2 + 44.5422 + 1073.8) \end{array}\right\}\ [1\ \text{bis}]$$

équation dans laquelle y représente la quantité dissoute et x la température.

Au delà de 35°, la solubilité, contrairement à ce qui arrive pour les acides tartriques, croît plus que ne l'indique cette formule ; la courbe se relève et son expression devient ;

$$\left.\begin{array}{l} y = 0.2069 + 0.615762\ x + 0.007602\ x^2 \\ y = 0.007602\ (x^2 + 81\ x + 27.22) \end{array}\right\}\ [2\ \text{bis}]$$

(Cette dernière forme est plus commode pour les températures élevées). Par exemple : à 20°, la formule [1 *bis*] donne :

$$y = 8.1728 + 0.3391 \times 20 + 0.007613 \times 400 = 18.00$$
$$y = 0.007613\ (400 + 44.5422 \times 20 + 1073.8) = 18.00$$

et l'expérience a donné : 18,07 ; 17,94 ; 18,04 ; dont la moyenne = 18,02.

En calculant ainsi les résultats théoriques pour les températures auxquelles ont été faites nos expériences et en les comparant aux moyennes de ces expériences, on voit comme nous l'avons montré dans le tableau ci-dessous que les deux séries de chiffres ne diffèrent que par la deuxième décimale, approximation bien plus grande que pour les acides tartriques.

Tableau comparatif des quantités obtenues par le calcul et de celles qui sont les moyennes des expériences.

Température.	Quantités obtenues par L'expérience.	Quantités obtenues par Le calcul.	Température.	Quantités obtenues par L'expérience.	Quantités obtenues par Le calcul.
0	8.15	8.17	35	29.39	29.37
5	10.09	10.05	40	37.18	37.00
10	12.34	12.32	46	44.67	44.62
13	13.80	13.86	50	50.03	50.00
17	16.22	16.28	59	63.00	63.00
20	18.02	18.00	70	80.50	80.56
26	22.11	22.13	75	89.00	89.15
31	26.00	26.00			

On peut calculer par ces formules la solubilité de l'acide racémique anhydre; on voit par le tableau suivant que ce sont bien des paraboles du deuxième degré; les différences finies du deuxième ordre sont égales; et, chose singulière, elles ont la même valenr 0,38 dans les deux proportions de la courbe, malgré les différences des coefficients qui les caractérisent.

TABLE de solubilité dans l'eau de l'Acide racémique anhydre, calculée de 5° en 5° : de 0° à 35° par la formule (1 bis) et de 40° à 100° par la formule (2 bis) et montrant l'égalité des différences finies du 2e ordre.

Températures	100 parties d'eau dissolvent.	Δ_1	Δ_2	Δ_3
0	8.16	»	»	»
		1.89		
5	10.05		0.38	
		2.27		0
10	12.32		0.38	
		2.65		0
15	14.97		0.38	
		3.03		0
20	18.00		0.38	
		3.41		0
25	21.41		0.38	
		3.79		0
30	25.20		0.38	
		4.17		»
35	29.37		»	
		»		»
40	37.00		»	
		6.31		»
45	43.31		0.38	
		6.69		0
50	50.00		0.38	
		7.07		0
55	57.07		0.38	
		7.45		0
60	64.52		0.38	
		7.83		0
65	72.35		0.38	
		8.21		0
70	80.56		0.38	
		8.59		0
75	89.15		0.38	
		8.97		0
80	98.12		0.38	
		9.35		0
85	107.47		0.38	
		9.73		0
90	117.20		0.38	
		10.11		0
95	127.31		0.38	
		10.49		
100	137.80			

Nous avons essayé de vérifier si la courbe, au delà de 100°, ne subissait plus de perturbations ; à 111°, point d'ébullition des solutions saturées d'acide racémique, nous avons obtenu les résultats suivants :

	I.		II.	
Poids de la solution saturée à 111°.....	11 gr.	782	10 gr	544
V. de la liqueur alcaline 1/2 N.........	233^{cc}		208^{cc}	
Acide dissous........................	7	3197	6	535
Eau..................................	4	4623	4	009
100 p d'eau dissolvent à 111°..........	164	03	163	00

La moyenne est 163,50 et la formule [2 *bis*] donne pour cette température 162,25 ce qui ne représente qu'une erreur de 1/150me environ. On peut donc en conclure que la deuxième formule est vraie jusqu'à 111°; on conçoit qu'il est impossible de pousser les expériences plus loin.

Tous ces résultats sont exprimés en acide racémique anhydre $C^8H^6O^{12}$; mais cet acide cristallise avec H^2O^2; pour passer des chiffres donnés au tableau précédent, à ceux qui exprimeraient la solubilité en acide cristallisé, rien n'est plus simple.

En effet: soit A le poids d'acide anhydre, il cristallise avec un poids d'eau $= A\frac{18}{150}$, et son poids devient $A + A\frac{18}{150}$; il se dissout dans un poids d'eau $=$ $100 - A\frac{18}{150}$ et l'on a la proportion suivante :

$$\frac{A + A\frac{18}{150}}{100 - A\frac{18}{150}} = \frac{x}{100}$$

en effectuant une fois pour toutes les divisions et en simplifiant il vient pour la quantité X d'acide cristallisé que dissolvent 100 p. d'eau, exprimé en fonctions de la quantité A trouvée pour l'acide anhydre :

$$x = \frac{112\ A}{100 - 0.12\ A} = \frac{112}{\frac{100}{A} - 0.12}$$

C'est à l'aide de cette formule que nous avons dressé le tableau suivant.

La courbe de solubilité de l'acide cristallisé a la même forme parabolique que celle de l'acide anhydre et offre le même point d'inflexion qu'elle entre 35° et 40°

Table de solubilité dans l'eau de l'acide racémique cristallisé calculée de 5° en 5°.

Températures.	100 parties d'eau dissolvent	Températures.	100 parties d'eau dissolvent
0	9.23	55	68.54
5	11.37	60	78.33
10	14.00	65	88.73
15	17.07	70	99.88
20	20.60	75	111.81
25	24.61	80	124.56
30	29.18	85	138.19
35	34.09	90	152.74
40	43.32	95	168.30
45	51.16	100	184.91
50	59.54		

CONCLUSIONS.

I. Le coefficient de solubilité dans l'eau des différentes variétés d'acide tartrique peut se représenter d'une manière générale, en désignant par s la solubilité, par t la température et par A un coefficient particulier à chaque variété :

$$\frac{ds}{dt} = A.\, f\,(t).$$

C'est à l'expérience de déterminer la forme de cette fonction. Or, les résultats expérimentaux sont liés aux températures par un développement de la forme :

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \ldots\ldots$$

et les résultats de l'expérience sont entièrement conformes à ceux prévus par la formule théorique. si on ne garde dans cette formule que les trois premiers termes, en prenant pour exprimer la quantité y d'acide dissoute par 100 parties d'eau à la température x l'équation d'une parabole du deuxième degré,

$$y = a + bx + cx^2$$

les paramètres a, b, c, changeant d'une variété à l'autre.

II. Le coefficient de solubilité dans l'eau de l'acide tartrique droit croît très rapidement avec la température; cet

accroissement suit de 0° à 40° une loi exprimée par une équation de forme parabolique ayant pour valeur

$$\left.\begin{array}{l} y = 115.04 + 0.9176\,x + 0.01511\,x^2 \\ y = 0.01511\,(x^2 + 60.728\,x + 7613.5) \end{array}\right\} [1]$$

dans laquelle y représente la quantité dissoute et x la température. A partir de 40° l'acide tartrique droit commence à changer de nature et, de 45° à 100° cet accroissement est moins rapide que ne l'indique la formule précédente; la nouvelle loi qu'il suit est encore une équation de forme parabolique, mais ayant cette fois pour valeur:

$$\left.\begin{array}{l} y = 135.5 + 0.30259\,x + 0.017749\,x^2 \\ y = 0.017749\,(x^2 + 17.05\,x + 7634.2) \end{array}\right\} [2]$$

L'ensemble du tracé graphique est une courbe parfaitement régulière à convexité tournée vers l'axe des températures et présentant un point d'inflexion entre 40° et 45°.

III. La solubilité dans l'eau de l'acide tartrique gauche suit exactemett les mêmes lois que celles de l'acide tartrique droit, et les deux portions de parabole qui, de 0° à 40° d'une part, et de 45° à 100° d'autre part, en forment la courbe, sont exprimées par les mêmes équations.

Ce résultat explique pourquoi on ne peut pas dédoubler l'acide racémique en isolant par des cristallisations méthodiques les deux variétés hémiédriques d'acide tartrique, tandis qu'on peut dédoubler de cette façon le racémate de soude et d'ammoniaque en deux variétés droite et gauche de tartrates.

En effet, d'après M. Jungfleisch, c'est l'inégale solubilité des deux tartrates qui, dans les solutions sursaturées de racémate de soude et d'ammoniaque, en provoque la dé-

sursaturation successive; d'abord le tartrate droit, étant moins soluble, se dépose dans les commencements en plus forte proportion que le gauche; puis tous deux, par un équilibre sans cesse rompu et sans cesse rétabli, se déposent à leur tour et en proportions égales, mais les eaux mères restent toujours surchargées de tartrate gauche.

IV. Le coefficient de solubilité dans l'eau de l'acide racémique croît aussi proportionnellement à la température; la courbe qui en représente les valeurs se compose aussi de deux parties qui sont des éléments de parabole; de 0° à 35°, la première portion de la courbe est exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{array}{l} y = 8.1728 + 0.3391\,x + 0.007613\,x^2 \\ y = 0.007613\,(x^2 + 44.5422\,x + 1073.8) \end{array}\right\} [1 \text{ bis}]$$

x et y ayant les mêmes significations que pour l'acide tartrique. A partir de 35°, l'acide racémique change de nature; mais son coefficient de solubilité, contrairement à celui de l'acide tartrique, augmente dans une plus forte proportion que ne l'indique la formule précédente, et l'équation de la deuxième portion de la courbe a pour expression :

$$\left.\begin{array}{l} y = 0.2069 + 0.615762\,x + 0.007605\,x^2 \\ y = 0.007602\,(x^2 + 81\,x + 27.22) \end{array}\right\} [2 \text{ bis}]$$

et elle se vérifie jusqu'à 111°, point d'ébullition de la solution saturée.

Ces résultats sont exprimés en acide racémique anhydre $C^8 H^6 O^{12}$; on calcule le poids x d'acide racémique hydraté $C^8 H^6 O^{12} + H^2 O^2$ qui correspond à une quantité A d'acide anhydre au moyen de la formule suivante :

$$x = \frac{112\ A}{100 - 0.12\ A} = \frac{112}{\frac{100}{A} - 0.12}$$

V. Les acides tartriques droit et gauche entre 40° et 45°, l'acide racémique entre 35° et 40°, commencent à changer de nature ; et, de ce que dans la deuxième portion des courbes, le coefficient des deux premiers s'accroît moins, celui au contraire du second s'accroît plus que ne l'indique la continuation régulière de la premiere partie, on peut conclure qu'à partir de ces températures, ces trois acides se transforment l'un dans l'autre sous l'influence de la chaleur et de l'eau.

En effet, M. Jungfleisch a démontré que la transformation réciproque des acides tartriques s'opérait régulièrement, complètement, entre 175 et 180 en présence d'une petite quantité d'eau en vase clos; M. Dessaignes avait montré que cette transformation était partielle en présence de HCl, et accompagnée d'anhydrides en l'absence d'eau; de plus, M. Jungfleisch s'est assuré, en visitant les fabriques d'acide tartrique, que la production d'acide racémique était due à la température élevée (110° environ), à laquelle étaient portées les solutions d'acide tartrique que l'on évaporait à la pression ordinaire (on sait que c'est ainsi que fut découvert à Thann l'acide racémique par M. Kestner), et que dans celle où ces solutions étaient évaporées à pression réduite, c'est-à-dire à plus basse température, cette production n'avait pas lieu ; enfin, M. Lecoq de Boisbaudran, après avoir fait bouillir pendant longtemps des solutions mêmes étendues d'acide tartrique, a constaté nettement et par des caractères chimiques la formation d'une petite quantité d'acide racémique ; si donc il est permis d'é-

tendre aux phénomènes physico-chimiques ce principe fondamendal des sciences naturelles que tout va dans la nature se transformant sans cesse, non brusquement, mais par degrés insensibles, on peut conclure que cette transformation qui est complète à 180° en présence d'une petite quantité d'eau, commence en présence d'une grande quantité d'eau à basse température, qu'elle va en s'accentuant à mesure que celle-ci s'élève, et que le phénomène que nous avons constaté est le premier des termes d'une série dont la limite est la transformation complète de l'acide tartrique.

On pourrait se demander pourquoi, à l'appui de notre assertion, nous n'avons pas constaté la diminution du pouvoir rotatoire aux températures pour lesquelles l'acide tartrique devient moins soluble, ou son augmention à celle où l'acide racémique le devient plus? C'est que de pareilles déterminations sur l'acide tartrique en solution sont impossibles, car le pouvoir rotatoire de ce corps, Biot et M. Jamin l'ont démontré, donne lieu, soit quand on dilue ou concentre sa solution, soit quand on augmente ou diminue sa température, aux phénomènes dits de la dispersion anomale, phénomènes dont on ignore, aujourd'hui encore, absolument les lois.

Quant à la transformation de l'acide racemique en ses deux composants, au contact de l'eau MM. Berthelot et Jungfleisch avaient été conduits aux mêmes conclusions en partant des données de la thermo-chimie (1).

(1) Berthelot et Jungfleisch. Comptes rendus d'Académie des sciences, t. LXXVIII, p. 711.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Travaux ayant rapport à la solubilité en général.

I. GAY-LUSSAC. — Solubilité des sels dans l'eau. Annales phys. et chim., 1879, t. II, p. 296

II. PERSOZ. — Solubilité en général et en particulier des sels dans l'eau. Annales phys. et chim., 1836, t. LXIII, p. 273.

III. POGGIALE. — Mémoire sur la solubilité des sels dans l'eau. Annales phys. et chim., 1843, 3e série, t. VIII, p. 463.

IV. MICHEL (Alph.) et KRAFFT. — Formule de solubilité en fonction de la densité Tables de coefficients angulaires. Annales phys. et chim., 1855, t. XLIII, 3e série, p. 471.

V. PAYEN — Courbe de solubilité du carbonate de soude. Annales phys. et chim., 1855, 3e série, t. XLIII. p. 233.

VI. LŒVEL. — Solubilité dn carbonate de soude. Annales phys. et chim., 1855, 3e série. t. XLIV, p. 327.

VII. GÉRARDIN.—Relation entre les courbes de solubilité d'un sel dans l'eau et dans des mélanges d'alcool et d'eau. Thèse de la Faculté des sciences de Paris, 1865.

VIII. ALLUARD. — Détermination de la solubilité das sels. Bulletin de la Société chimique, t. III, p. 55.

IX. NORDENSKJOLD. — Expression mathématique de la solubilité des sels en fonction de la température. Annales de Poggendorf, t. CXXXVI, p 369 à 317.

X. LAMY. — Courbes de solubilité de la chaux dans l'eau. Annales phys. et chim., 5e série, t. XIV, p. 145.

XI. BOURGOIN. — Courbes de solubilité dans l'eau de l'acide succinique. Annales phys. et chim , 1874, t. I, p. 569

XII. BOURGOIN. — Mémoirea sur les courbes de la solubilité des acides salicylique et benzoïque. Annales de phys. et chim., 1878, t. XV, p. 161.

XIII. CHASTAING. — Solubilité de la morphine dans l'eau. Répertoire de pharm., 1881, t IX, p. 219.

XIV. COURTONNE. — Solubilité du sucre dans l'eau. Annales phys. et chim., 1877, t. XII, p. 569.

FAVRE. — Influence de la pression sur la solubilité. Rép. de chimie pure, t. III, p. 113.

MŒLLER. — Influence de la pression sur la solubilité. Rép. de chimie pure, t. V, p. 251.

PFAFF — Expériences sur la solubilité des sels et leur expressioo. Annalen der chim. und pharm , t. XCIX, p. 224.

DOSSIOS. - Théorie de la dissolution. Bull. de la Soc. chim., t. IX, p. 366.

DUBRUNFAUT. — Théorie de la disssolution. Bull. de la Soc. chim., t. XII, p. 126.

LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Théorie de la dissolution. Bull. de la Soc. chim., t. XII, p. 33.

GROSHAUS. — Formule exprimant la solubilité en fonction de la densité. Bull, de la Soc. chim., t. XXI, p. 413.

BERTRAND (Armand). — Comparaison entre les solubilités de divers corps. Monit. de Quesneville. Liv. 460, p. 477.



BOURGOIN. — Solubilité de quelques acides organiques dans l'alcool et l'éther. Annales phys. et chim., 1877, t. XII, p. 569.

SCHIFF. — Théorie de la sursaturation. Rép. de chimie pure, t. I, p. 527.

LÆVEL. — Théorie de la sursaturation. Annales phys. et chim., 1857, t. XLIX, 3e série, p 32.

LECOQ DE BOISBAUDRAN —Théorie de la sursaturation. Bull. de la Soc. chim., t. IX, p. 191.

Mémoires se rapportant spécialement aux acides tartriques.

JUNGFLEISCH. — Conversion de l'acide tartrique droit en acide racémique par l'eau à chaud. Bull. de la Soc. chim., t. XVIII, p. 2 et 201.

Id. Transformation réciproque des acides tartriques droit et gauche. Bull. de la Soc. chim., t. XIX, p. 99.

Id. Synthèse des acides droit et gauche en partant du gaz olifiant. Bull. de la Soc. chim., t. XIX, p. 194.

Id. Transformation de l'acide droit de synthèse en acide racémique et en acide inactif. Bull. de la Soc. de chim., t. XIX, p. 50.

Id. Séparation des acides tartrique et racémique. Bull. de la Soc. chim , t. XVIII, p. 531.

Id. Production de l'acide racemique par l'action de l'eau sur l'acide tartrique droit. Bull. de la Soc. chim., t. XVIII. p. 2, 201, 531.

Id. Préparation de l'acide inactif. Bull. de la Soc. chim., t. XIX, p. 101.

XV. Id. Séparation de l'acide racémique en acides tartrique droit et tartrique gauche. Journ. de phar. et de chim., Mars, 1882, 5e série, t. V, p. 316.

DESSAIGNES. — Conversion de l'acide tartrique droit en acide racémique. Bull. de la Soc. chim., t. XVIII, p. 356.

Id. Production de l'acide racémique par l'action de l'eau sur l'acide tartrique droit. Rép. de chimie pure, t. V, p. 356.

Id. Formation de l'acide inactif aux dépens de l'acide tartrique droit sous l'influence de la chaleur, ou sous l'influence de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Rép. de chimie pure, t. V, p. 356.

Id. Conversion de l'acide inactif en acide racémique. Bull. de la Soc. de chim , t. III, p. 34

PASTEUR. — Dédoublement de l'acide racémique par le penicillium glaucum. Rép. de chimie pure, t. III, p. 31.

LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Transformation lente des acides tartriques droit et gauche en acide racémique au sein de leurs solutions. Bull. de la Soc. de chim., t. XVIII, p. 167.

BERTHELOT et JUNGFLEISCH. — Transformation de l'acide racémique en ses deux composants sous l'influence de l'eau. Comptes rendus de l'Acad. des sciences, t. LXXVIII, p. 711.

Paris. — A. PARENT, imp. de la Fac. de médec., rue M.-le-Prince, 31, A. DAVY, successeur.



COURBES DE SOLUBILITÉ DANS L'EAU
des Acides Tartriques Droit et Gauche
et de l'Acide Racémique, Anhydre & Hydraté.

